

Laminated sheet for printed circuit board - comprises woven glass fabric surface layers filled with brucite, alumina and kaolin, and non-woven glass fabric interlayer

Patent Assignee: SUMITOMO BAKELITE CO LTD (SUMB )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 10146916	A	19980602	JP 96305116	A	19961115	199832 B

Priority Applications (No Type Date): JP 96305116 A 19961115

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 10146916	A	4	B32B-017/04	

Abstract (Basic): JP 10146916 A

Laminated sheet for a printed circuit comprises: surface layers having woven glass fabric impregnated with a resin contg. 100 wt. parts of a thermosetting resin and 30-300 wt. parts of an inorganic filler. The intermediate layer consists of a nonwoven glass fabric impregnated with a resin contg. 100 wt. parts of a thermosetting resin and 60-600 wt. parts of an inorganic filler. The inorganic filler of the surface layers contains 15-250 wt. parts of powdered brucite and 10-150 wt. parts of alumina or kaolin clay for every 100 wt. parts of the thermosetting resin.

ADVANTAGE - The laminated sheet for a printed circuit has resistance to flame and soldering which is equivalent to that of the conventional composite laminated sheet with a halogen cpd. but generates little smoke and harmful gas.

Dwg.0/0

Title Terms: LAMINATE; SHEET; PRINT; CIRCUIT; BOARD; COMPRISE; WOVEN; GLASS ; FABRIC; SURFACE; LAYER; FILLED; BRUCITE; ALUMINA; KAOLIN; NON; WOVEN; GLASS; FABRIC; INTERLAYER

Index Terms/Additional Words: PCB

Derwent Class: A85; L03; P73; V04

International Patent Class (Main): B32B-017/04

International Patent Class (Additional): B32B-027/04; B32B-027/20;

C08J-005/24; C08K-003/20; C08L-101/00; H05K-001/03

File Segment: CPI; EPI; EngPI

?

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-146916

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月2日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I
B 3 2 B 17/04		B 3 2 B 17/04 A
27/04		27/04 Z
27/20		27/20 Z
C 0 8 J 5/24	C F C	C 0 8 J 5/24 C F C
C 0 8 K 3/20		C 0 8 K 3/20

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平8-305116	(71) 出願人	000002141 住友ベークライト株式会社 東京都品川区東品川2丁目5番8号
(22) 出願日	平成8年(1996)11月15日	(72) 発明者	池谷 国夫 東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友 ベークライト株式会社内
		(72) 発明者	諏訪部 拓 東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友 ベークライト株式会社内

(54) 【発明の名称】 印刷回路用積層板

(57) 【要約】

【課題】 煙、有毒ガスをほとんど発生せず、従来のハロゲン化合物を使用したコンポジット積層板と同程度の難燃性、半田耐熱性を有する印刷回路用銅張積層板を提供する。

【解決手段】 表面層は、熱硬化性樹脂100重量部に対して無機充填材が30～300重量部含有されている樹脂を含浸したガラス織布からなり、中間層は、熱硬化性樹脂100重量部に対して無機充填材が60～600重量部含有されている樹脂を含浸したガラス不織布からなり、表面層の無機充填材の全部又は一部として、熱硬化性樹脂100重量部に対して粉末状ブルーサイトを15～250重量部及びアルミナ又はカオリンクレーを1～15重量部含有する印刷回路用積層板であり、中間層の無機充填材の全部又は一部として、熱硬化性樹脂100重量部に対して粉末状ブルーサイトを30～500重量部及びアルミナ又はカオリンクレーを2～30重量部含有することが好ましい。

BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面層は、熱硬化性樹脂100重量部に対して無機充填材が30～300重量部含有されている樹脂を含浸したガラス繊維布からなり、中間層は、熱硬化性樹脂100重量部に対して無機充填材が60～600重量部含有されている樹脂を含浸したガラス不織布からなり、表面層の無機充填材として、熱硬化性樹脂100重量部に対して粉末状ブルーサイトを15～250重量部及びアルミナ又はカオリンクレーを10～150重量部含有することを特徴とする印刷回路用積層板。

【請求項2】 中間層の無機充填材として、熱硬化性樹脂100重量部に対して粉末状ブルーサイトを30～500重量部及びアルミナ又はカオリンクレーを20～400重量部含有する請求項1記載の印刷回路用積層板。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は、優れた耐燃性、半田耐熱性を有する印刷回路用積層板に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、印刷回路用積層板に対して耐燃性の要求が高まっている。このような要求に応えるため、ハロゲン化熱硬化性樹脂を使用し、必要により更に三酸化アンチモン等の耐燃性付与剤を配合することにより耐燃化を図っている。しかし、これらの方法では燃焼時に多量の煙を発生し、またハロゲン化水素等の有毒ガスを発生するという問題が生じていた。耐燃性を高めるため、水酸化アルミニウム等の無機水和物を多量に配合することも実施されているが、このような充填材は、分散性が悪い、半田処理温度付近（240～280℃）において脱水することにより半田耐熱性が不十分であるという問題が生じていた。更には無機充填材の多量の配合は、樹脂、無機充填材、基材及び金属箔の相互間の密着性においても低下するという問題が生じていた。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、表面層は、熱硬化性樹脂に無機充填材が含有されている樹脂を含浸したガラス繊維布と、中間層は熱硬化性樹脂に無機充填材が含有されている樹脂を含浸したガラス不織布からなる積層板において、無機充填材を多量に配合し、かつ、その無機充填材の全部又は一部として粉末状ブルーサイト及びアルミナ又はカオリンクレーを含有することにより、従来、印刷回路用積層板に使用しているハロゲン化合物を使用することなく、耐燃性、半田耐熱性に優れた積層板を提供することにある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、表面層は、熱硬化性樹脂100重量部に対して無機充填材が30～300重量部含有されている樹脂を含浸したガラス繊維布からなり、中間層は、熱硬化性樹脂100重量部に対して無機充填材が60～600重量部含有されている樹脂を

含浸したガラス不織布からなり、表面層の無機充填材の全部又は一部として、熱硬化性樹脂100重量部に対して粉末状ブルーサイトを15～250重量部及びアルミナ又はカオリンクレーを10～150重量部含有することを特徴とする印刷回路用積層板、であり、更に、好ましくは、中間層の無機充填材の全部又は一部として、熱硬化性樹脂100重量部に対して粉末状ブルーサイトを30～500重量部及びアルミナ又はカオリンクレーを20～400重量部含有する請求項1記載の印刷回路用積層板、である。

【0005】本発明に使用されるブルーサイトは水酸化マグネシウムが主成分の天然鉱物であり、それを細かく粉砕したものが好ましく使用される。平均粒径は20μm以下のものが好ましい。20μmを越えると積層板の外観が悪く、その他の特性も低下するようになる。また、本発明に使用されるアルミナ又はカオリンクレーは、燃焼の際有毒ガスや煙の発生を抑え酸素を遮蔽し、耐燃性を向上させるために配合するものであり、その種類は特に限定するものではない。カオリンクレーは、平均粒径が20μm以下のものが好ましく、アルミナは、平均粒径が20μm以下の球状のものが好ましい。カオリンクレーは、600℃以上で焼成した焼成クレーが上記の性質が優れているので好ましい。

【0006】従来使用されている合成水酸化マグネシウムは、樹脂ワニスへの分散性が悪く、二次凝集した粒子塊がレジンとの混練不良を生じ、吸湿処理後の半田耐熱性を低下させる要因となっている。またこれを主たる無機充填材として使用することは、合成品の故にコスト的にも不利である。

【0007】水酸化アルミニウムは耐燃助剤として有用なものであるが、熱分解開始温度が200～250℃である。この温度は、パターン加工工程中の半田処理温度（240～280℃）より低いので、半田処理工程において、結晶水の分解放出による層間剥離が発生し易く、従って、その多量の配合は好ましくない。

【0008】他の充填材についてみると、印刷回路基板に使用した場合、タルクは打ち抜き加工時にクラックによる剥離が発生することがある。また、ウォラストナイトは高い強度を持っているが、難燃効果は殆ど見られない。更に、多量の配合時には積層板の打ち抜き抵抗が大きくなるとともに、打ち抜き金型の磨耗を大きくする原因となっている。

【0009】更に、本発明者らは、半田耐熱性の良好な無機充填材の検討を進め、300℃以下で分解が殆ど起きず、更に、高温になった時には、十分な水分を放出することにより、耐燃性の効果の大きな水酸化マグネシウム等が検討された。その結果、平均粒径、形状等において問題なく、コスト的にも有利な天然の水酸化マグネシウム粉末を使用することにより、優れた耐燃性を有し、樹脂ワニスへの混練上の問題もなく、熱硬化性樹脂に大

量に配合することができることを見いだした。更に、燃焼の際の有毒ガスの発煙抑制効果に優れ、また酸素遮蔽による耐燃性効果の有るアルミナ又はカオリンクレーを併用することにより耐燃性に優れたコンポジット積層板を得ることが可能となった。アルミナは熱放散性の点でも優れている。

【0010】本発明において、表面層は熱硬化性樹脂100重量部に対して無機充填材が30～300重量部含有されている樹脂組成物を含浸したガラス織布からなり、前記無機充填材の全部又は一部として、熱硬化性樹脂100重量部に対して粉末状ブルーサイトを15～250重量部、好ましくは100～200重量部含有し、アルミナ又はカオリンクレーを1～15重量部、好ましくは2～10重量部含有する。無機充填材の合計配合量が300重量部を越えた場合、塗布が均一に行われないため、積層板の外観がよくなく、特性もバラツキが生じるため好ましくない。30重量部未満の場合では無機充填材による耐燃性の効果が小さくなるため好ましくない。

【0011】一方、中間層は熱硬化性樹脂100重量部に対して無機充填材が60～600重量部含有されている樹脂組成物を含浸したガラス不織布からなる。そして、

(1) ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (油化シェル製 Ep-1001)	80部
(2) ノボラック型エポキシ樹脂 (油化シェル製 Ep-180S75)	20部
(3) ジシアンジアミド	4部
(4) 2-エチル-4-メチルイミダゾール	0.15部
(5) ジメチルホルムアミド	36部
(6) アセトン	60部

前記材料を混合して均一なエポキシ樹脂ワニスを作製した。

【0015】表面層に用いるガラス織布プリプレグとし

(1) 粉末状ブルーサイト (昭和鉱業製 フォートライトPC200、平均粒径6 $\mu$ m)	100部
(2) 焼成クレー (白石カルシウム製 ST-100、平均粒径1 $\mu$ m)	40部
(3) カープレックス#67 (塩野義製薬製、平均粒径100nm、無機充填材の分散助剤)	7部

この無機充填材配合ワニスをガラス織布 (日東紡製 WEA-18K RB-84) に樹脂含有量が60%になるように含浸乾燥してガラス織布プリプレグ (A) を得た。

(1) 脂肪酸処理粉末状ブルーサイト (昭和鉱業製 フォートライトPC700S、平均粒径4 $\mu$ m)	150部
(2) 焼成クレー (白石カルシウム製 ST-100、平均粒径1 $\mu$ m)	150部
(3) カープレックス#67 (塩野義製薬製 平均粒径100nm、無機充填材の分散助剤)	4部

この無機充填材含有ワニスをガラス不織布 (日本バイロン製 EP-4075) に樹脂及び無機充填材の含有量が約88%になるように含浸乾燥して、ガラス不織布プリプレ

グ (B) を得た。また、耐燃性をより十分に発現させるためには、前記無機充填材の全部又は一部として、熱硬化性樹脂100重量部に対して粉末状ブルーサイトを30～500重量部、好ましくは100～300重量部配合し、アルミナ又はカオリンクレーを2～30重量部、より好ましくは4～20重量部配合する。無機充填材の合計配合量が600重量部を越える場合では、分散性が悪くなるため、積層板としたときの特性もバラツキが生じるため好ましくない。また、60重量部未満の場合では無機充填材による耐燃性の効果が小さくなるため好ましくない。

【0012】また、脂肪酸等により疎水化処理を施したブルーサイトを使用することにより分散性がより向上するため、大量に配合する場合にはこの疎水化処理したブルーサイトを使用することが望ましい。また、無機充填材に対する分散助剤 (コロイダルシリカ) 等を添加することが望ましい。

【0013】

【実施例】以下に本発明の実施例および比較例 (従来例) を示す。「部」及び「%」は重量部及び重量%を示す。

【0014】《実施例1》表面層及び中間層に用いたエポキシ樹脂ワニスの配合組成は次の通りである。

て、上記エポキシ樹脂ワニスに、樹脂分100部に対し、次の配合の無機充填材を添加し、攪拌混合して無機充填材配合ワニスを調製した。

【0016】一方、上記のエポキシ樹脂ワニスに樹脂分100重量部に対し、次の配合の無機充填材を添加し、攪拌混合し、無機充填材含有ワニスを調製した。

グ (B) を得た。

【0017】次に、前記ガラス不織布プリプレグ (B) を3枚重ね中間層とし、上下表面層に前記ガラス織布

リフレグ(A)を各1枚配置し、更にその両面に18 $\mu$ mの銅箔を配置し、成形温度165℃、圧力60kg/cm<sup>2</sup>で90分間積層成形して厚さ1.6mmの銅張積層板を得た。

【0018】《実施例2～6、及び比較例1～2》表面層及び中間層用ワニスを上記のエポキシ樹脂ワニスに樹脂分100重量部に対し表1の配合とした以外はすべて実施例1と同様の方法で銅張積層板を作製した。

【0019】《比較例3》実施例及び比較例で得られた

積層板と同じ基材構成、即ち、表面層がガラス織布で、中間層がガラス不織布である積層板ELC-4756(住友ペークライト製、FR-4タイプ)を用いた。

【0020】以上の実施例及び比較例により得られた銅張積層板について、積層板の耐燃性、半田耐熱性、有毒ガス発生量等を測定した。その結果を表1に示す。

【0021】

【表1】

		実 施 例						比較例		
		1	2	3	4	5	6	1	2	3
表 面 層	アルミナ AS-30	-	-	-	40	80	20	-	-	ELC-4756 (FR-4)
	焼成クレー ST-100	40	100	20	-	-	-	-	-	
	フォートライト PC-200	100	-	100	100	-	100	100	-	
	フォートライト PC-700S	-	-	100	-	-	100	100	-	
	水酸化アルミナ CL310	-	100	-	-	100	-	-	-	
	分散助剤 カブレックス87	5	5	5	5	5	5	5	-	
	フィラー合計量	145	205	225	145	185	225	205	0	
中 間 層	アルミナ AS-30	-	-	-	150	100	50	-	-	
	焼成クレー ST-100	150	100	50	-	-	-	-	-	
	フォートライト PC-200	-	200	150	-	200	150	150	-	
	フォートライト PC-700S	150	-	150	150	-	150	150	-	
	水酸化アルミナ CL310	-	50	-	-	50	-	-	200	
	分散助剤 カブレックス87	5	5	5	5	5	5	5	5	
	フィラー合計量	305	355	355	305	355	355	305	205	
耐燃性 (UL-94)		V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-1	HB	V-0
半田耐熱性 (秒/260℃)		180	180	180	180	180	180	180	130	180
打抜き性 表面		8点	7点	6点	8点	7点	7点	5点	7点	7点
(ASTM法) 端面		10点	10点	10点	10点	10点	10点	10点	10点	10点
表面銅箔ピール kN/m		1.8	1.6	1.6	1.7	1.6	1.6	1.4	1.8	1.8
有毒ガス発生量		僅か	僅か	僅か	僅か	僅か	僅か	僅か	僅か	多量

CL310: 水酸化アルミニウム、平均粒径5 $\mu$ m、住友化学製

ST-100: 焼成クレー、平均粒径1 $\mu$ m、白石カルシウム製

【0022】(測定方法)

1. 耐燃性: UL-94
2. 半田耐熱性: JIS C 6481、260℃の半田浴浸漬
3. 打抜き性: ASTM法
4. 銅箔ピール強度: JIS C 6481
5. 有毒ガス発生量: 刺激臭の官能試験

【0023】表1からも明らかなように、粉末状ブルー

サイト及びアルミナ又はカオリンクレーを含む無機充填材を使用することにより、得られたコンポジット積層板は、耐燃性及び半田耐熱性に優れてたものとなる。

【0024】

【発明の効果】本発明の印刷回路用積層板は、表面層又は表面層と中間層に、無機充填材として粉末状ブルーサイト及びアルミナ又はカオリンクレーを使用することにより、従来のハロゲン化合物を使用したコンポジット積層板に比べ、耐燃性及び半田耐熱性が同等以上であり、煙、有毒ガスをほとんど発生しないため、民生用及び産業用の印刷回路用積層板として好適である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

C08L 101/00

H05K 1/03

識別記号

630

FI

C08L 101/00

H05K 1/03

630F